

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-261494

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

B22D 11/06

B22D 11/06

B23K 35/30

B23K 35/40

(21)Application number : 04-063902

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : YAMATE MINORU

SATO YUICHI

SHIDA SATORU

IIIDA HIROSHI

**(54) PEELING METHOD FOR RAPIDLY COOLED, SOLIDIFIED AND CAST CONTINUOUS FOIL FOR SINGLE ROLL METHOD****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the easy peeling method for the solidified foil from a cooling roll for a single roll rapid cooling and solidifying method by selecting the material of the roll by noticing the wettability of an Au alloy and the roll at the time of producing the amorphous Au alloy foil.

**CONSTITUTION:** A least the surface of the single roll consists of ceramics consists of ceramics in the method for producing a thin-film amorphous foil strip by ejecting a molten metal consisting of an Au alloy to the surface of the single roll rotating at a high speed and rapidly cooling and solidifying the molten metal. As a result, the foil of the Au alloy, more particularly amorphous Au-Sn alloy foil adequate for a brazing filler metal, etc., is continuously and industrially produced at a good yield by the single roll rapid cooling and solidifying method.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The exfoliation approach of the rapid solidification casting continuation foil in the single rolling method characterized by using the cooling roller which applied the ceramic to the front face in the approach of the single cooling roller front face which carries out a high-speed revolution spouting and carrying out the rapid solidification of the molten metal which consists of an Au system alloy, and manufacturing thin film amorphous \*\*\*\*.

[Claim 2] The exfoliation approach of the rapid solidification foil in the single rolling method according to claim 1 Au system alloy is characterized by being in any of Au-Sn, Au-Si, and Au-germanium.

[Claim 3] The exfoliation approach of the rapid solidification foil in the single rolling method according to claim 1 characterized by thin film amorphous \*\*\*\* being the low material which becomes a remainder real target from Au Sn:20% of the weight.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrial Application]** In case this invention manufactures rapid solidification thin film amorphous \*\*\*\* of Au system alloy, especially an Au-Sn alloy by the single rolling method, it relates this \*\*\*\* to the approach of exfoliating from said cooling single roll.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, the miniaturization of electronic equipment and improvement in the speed are remarkable, and various ingredient development corresponding to this is furthered. Especially electronic equipment is required, and it excels in many \*\*\*\*\* properties, and utilization of an amorphous raw material with comparatively easy manufacture is performed briskly. For example, the amorphous material of Au system alloy is used for a part for the joint in a semiconductor device as low material.

**[0003]** Although Au system alloy foil currently used as low material was conventionally manufactured mainly by the rolling-out method, since the organization of the alloy foil concerned is a crystalline substance in the manufacturing method of the actual condition by the rolling-out method, it is dramatically weak. When using it as low material, such as said semiconductor device, while being a local small area and requiring the configuration with them operated orthopedically, sizing is performed so that the edge crack at the time of rolling etc. may be removed, therefore it may be suitable for a necessary configuration as a product. [ there are many parts where junction precision is demanded, therefore thin ] However, for weak construction material, the plastic surgery to a request configuration is difficult, and the sizing yield becomes very low, therefore the low material of Au system alloy foil manufactured by the rolling-out method is raising the manufacturing cost further.

**[0004]** There is amorphous-ization of foil construction material as an approach of improving this brittleness. With the foil made amorphous, construction material is very homogeneous, since there is no embrittlement, sizing can carry out effectively and the yield improves by leaps and bounds. Moreover, properties, such as melting, osmosis, and welding, are extremely excellent as low material with amorphous homogeneity.

**[0005]** As an approach of manufacturing such an amorphous metallic foil, the rapid solidification approach with a single roll is learned well. Namely, although it is the approach of making the roll surface which carries out a high-speed revolution spout this molten metal, and carrying out cooling coagulation quickly on the front face from the nozzle of the container which held molten metal Under the present

circumstances, the thing made to form in a roll surface the band-like foil which followed the homogeneity which coagulation takes, and which time amount maintenance was carried out and was made amorphous so that the molten metal which collided with the roll surface may not be flipped off with a centrifugal force, And it becomes indispensable to stabilize and exfoliate this solidified foil easily from a roll surface continuously. From a cooling roller inner surface, spray a gas jet, and the solidified metal filament is raised in the place which surpassed the point that the molten metal which flowed into the inner surface of the rotating cooling roller solidified the continuous filament to JP,52-133826,A as an approach of exfoliating, from the cooling roller, or the approach of exfoliating using a metal knife is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The exfoliation means with the gas-jet metallurgy group knife currently indicated by the above-mentioned official report was easy, and although it was the approach of being easy to adopt, when manufacturing Au system alloy foil by the rapid solidification in the single rolling method, it was difficult [ it ] to be unable to exfoliate well the foil solidified to the roll surface from a roll side, but to obtain a good foil. That is, with the roll which begins Cu roll usually used by the single rolling method, and has almost all surfaces of metal, it gets used with a melting Au alloy, and is easy to stick, and roll coiling round of the foil solidified during casting arises, since it may be conveyed to a teeming point, not exfoliated, teeming can be completed, it is and a case happens.

[0007] This invention cancels the trouble of such the actual condition in manufacture of an amorphous Au system alloy foil, and is \*\*. In order to maintain the continuity of teeming, it aims at offering the easy exfoliation approach from the cooling roller of the coagulation foil manufactured by the single roll rapid solidification method by perceiving the familiarity nature of Au system alloy and a roll, and choosing material of roll.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention for attaining the above-mentioned object is the exfoliation approach of the rapid solidification casting continuation foil in the single rolling method characterized by using the cooling roller which applied the ceramic particle to the front face in the approach of the single cooling roller front face which carries out a high-speed revolution spouting and carrying out the rapid solidification of the molten metal which consists of an Au system alloy, and manufacturing thin film amorphous \*\*\*\*. As the above-mentioned Au system alloy, there are Au-Sn, Au-Si, Au-germanium, etc., and it can choose from these any they are. Sn:20% of the weight, when thin film amorphous \*\*\*\* is formed from the alloy which becomes a remainder real target from Au, it is especially suitable as low material.

[0009] This invention is explained below at a detail.

[0010] When casting Au system alloy \*\*\*\* in a single roll rapid solidification method continuously as thin films, such as low material, as a property of the cooling roller to be used Homogeneity cooling is compensated so that smoothly [ having thermal conductivity required making the alloy foil concerned amorphous and the configuration formation which the alloy foil concerned followed may be possible and / field relative roughness ] enough, It is required for the material-of-roll metal which furthermore adhered to the alloy foil concerned to be defanging or below defanging level as low material, and it is important in addition to this, not to alloy with the alloy concerned or not to carry out field adhesion with a cooling roller by seizure etc.

[0011] this invention person etc. faced casting Au system alloy \*\*\*\*, and examined various cooling roller

construction material with which are satisfied of the above-mentioned conditions. That is, when casting was tried about Fe system roll, Cu system roll, the Cu+nickel plating system roll, the Cu+Ag plating system roll, and aluminum system roll, even if it used the roll of which construction material, it has checked that Au system amorphous alloy foil was obtained by choosing casting conditions appropriately. However, with almost all the above-mentioned rolls, irrespective of the rotational speed of a roll, coiling round took place [ the alloy foil concerned ] during casting in the cooling roller side, balking from a roll side is difficult also for \*\*\*\* for the exfoliation means used conventionally, and teeming was not able to be completed. Although extent of coiling round can be easily exfoliated few as compared with other construction material if casting conditions (roll rotational speed) are chosen about aluminum system roll, the same phenomenon may occur in a high-speed revolution side.

[0012] It examined covering a phenomenon which this invention person mentioned above with Au system metal and the construction material which is not easy to get used so that Au system metal may not touch roll material natural complexion directly, in order that Au system metal may ease this paying attention to being easy to stick roll material metal natural complexion and familiarity strongly. And such construction material needs to be that by which heat transfer to a roll is not spoiled. As a result of examining many things about the ingredient which fulfills the above-mentioned conditions, it turned out that fine ceramics is good. That is, this invention is faced manufacturing Au system metallic foil depending on the method of single roll rapid solidification, and the focus is to apply fine ceramics on the surface of a cooling roller.

[0013] By consisting of a particle of submicron level and applying this to homogeneity thinly on the surface of a cooling roller, fine ceramics intercepts direct contact into roll natural complexion (metal) and Au system melting alloy at the time of casting, and since the fine ceramics of familiarity nature with the molten metal concerned itself is bad, it prevents adhesion by seizure etc. moreover -- a cooling roller side -- \*\*\*\* -- in order to apply thinly, heat conduction to a roll is also good and forced cooling is not checked the colloid liquid which uses BN as a principal component that what is necessary is just the ingredient which marketing tends to receive as fine ceramics spreading material -- in addition, B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and aluminum 2O<sub>3</sub> etc. -- it can be used. These ingredients can be applied with thermal spraying, a spray, and the other means used conventionally, and when thermal conductivity etc. is taken into consideration, as for the spreading thickness, it is desirable to make it 10 micrometers or less.

[0014] Thus, in this invention, by applying fine ceramics to a cooling roller front face at proper thickness, the exfoliating method by the conventional gas jet etc. can be used together, and Au system metal rapid solidification foil can be continuously exfoliated easily from a cooling roller.

[0015]

[Example] Sn: This melting alloy was spouted for the alloy which consists of the 20% remainder Au after melting at 300 degrees C by crucible on the cooling single roll which carries out a high-speed revolution from the nozzle at the head of crucible, and the experiment for casting a continuation rapid solidification foil with a width of face of 5mm was conducted. The cooling roller observed the exfoliation situation by the gas jet of a coagulation foil using the roll of each construction material which becomes Fe with a diameter [ of 300mm ] which carried out surface polish, and a width of face of 30-50mm, Cu, and Cu base material from nickel plating and aluminum, and the roll which applied the ceramic particle (FC) on these front faces on the same conditions.

[0016] Relation with roll peripheral speed showed the roll side coiling-round situation at the time of single roll teeming of an Au-Sn alloy coagulation foil to drawing 1 according to each above-mentioned

material of roll. Among drawing, the entrainment (S) of an axis of ordinate is shown, entrainment does not occur but (nothing) completely \*\*\*\* that, as for (M), entrainment generated (E) from the early stages of casting in the casting last stage after the casting middle. With Fe roll, Cu roll, and the Cu+nickel plating roll, coiling round of a coagulation foil generated each roll to the roll side regardless of roll peripheral speed, and continuation operation of casting became impossible so that clearly from drawing. Moreover, with aluminum roll, when roll peripheral speed becomes 15 or more m/sec, it turns out that coiling round occurs. On the other hand, with FC spreading roll of this invention, coiling round could not take place, but the Au-Sn alloy coagulation foil could be made to exfoliate by the gas jet more easily than this roll side, and the uniform continuation foil which is width of face of 5mm and which was made amorphous was able to be obtained.

[0017]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, by fine ceramics spreading on a cooling roller front face, Au system amorphous alloy foil can be continuously produced with the sufficient yield industrially by the single roll rapid solidification method, and it can provide as a suitable ingredient for thin film material, such as low material.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is drawing showing the roll side coiling-round behavior at the time of single roll teeming of an Au-Sn alloy coagulation foil for every material of roll.

---

**[Translation done.]**

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(71)出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

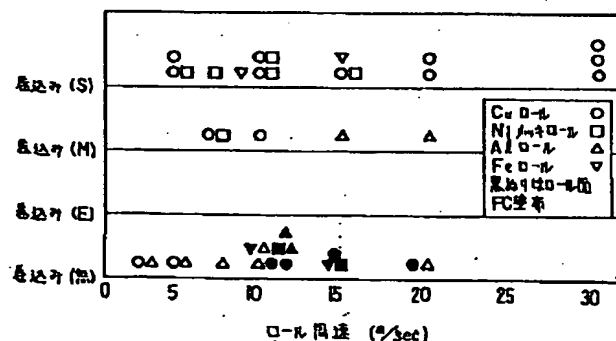
(72)発明者 山手 實  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 佐藤 有一  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 志田 悟  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)  
最終頁に続く

最終頁に続く





(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高速回転する単一冷却ロール表面にAu系合金よりなる熔融金属を噴出し、急冷凝固せしめて薄膜アモルファス箔帯を製造する方法において、表面にセラミックを塗布した冷却ロールを使用することを特徴とする単ロール法における急冷凝固鑄造連続箔の剥離方法。

【請求項2】 Au系合金が、Au-Sn, Au-Si, Au-Geの何れかであることを特徴とする請求項1記載の単ロール法における急冷凝固箔の剥離方法。

【請求項3】 薄膜アモルファス箔帯が、Sn:20重量%、残部実質的にAuよりなるロウ材であることを特徴とする請求項1記載の単ロール法における急冷凝固箔の剥離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、単ロール法によりAu系合金、特にAu-Sn合金の急冷凝固薄膜アモルファス箔帯を製造する際、該箔帯を前記冷却単ロールより剥離する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、高速化はめざましく、これに対応した種々の材料開発が進められている。とくに電子機器の要求されいる諸特性に優れ、また比較的製造が容易であるアモルファス素材の利用が盛んに行われている。例えば、半導体デバイスにおける接合部分にはAu系合金のアモルファス材がロウ材として使用されている。

【0003】従来、ロウ材として使用されているAu系合金箔は、主として圧延法で製造されていたが、圧延法による現状の製造法では、当該合金箔は組織が結晶質であるため非常に脆い。前記半導体デバイス等のロウ材として使用する場合には、局所的な小さな面積であったり、また接合精度の要求される部位が多く、そのため薄い整形された形状が要求されると共に、圧延時のエッジわれ等を除去しなければならず、そのために製品として、或いは所要の形状に適するようにサイジングが行われる。しかし、圧延法で製造されたAu系合金箔のロウ材は脆い材質のため、所望形状への整形が難しく、サイジング歩留まりが極めて低くなり、そのため製造コストを一層高めている。

【0004】この脆性を改善する方法として箔材質のアモルファス化がある。アモルファス化した箔では、材質が極めて均質であり、脆化がないためサイジングが有効に実施でき歩留まりが飛躍的に向上する。またアモルファスの均質性により、ロウ材として溶融、浸透、融着などの特性が極めて優れている。

【0005】このようなアモルファス金属箔を製造する方法としては、単ロールによる急冷凝固方法がよく知られている。すなわち、熔融金属を収容した容器のノズル

2

より、高速回転するロール表面に該熔融金属を噴出させてその表面上で急速に冷却凝固させる方法であるが、この際、ロール表面に衝突した熔融金属が遠心力で弾き飛ばされないようロール表面に凝固に要する時間保持され、アモルファス化された均一に連続した帯状の箔を形成させること、およびこの固化した箔を連続してロール表面から容易にかつ安定して剥離することが不可欠となる。冷却ロールから連続フィラメントを剥離する方法として特開昭52-133826号公報には、回転する冷却ロールの内面に流出した熔融金属が固化した点をこえたところで、固化した金属フィラメントを、冷却ロール内面からガスジェットを吹きつけて持ちあげたり、金属ナイフを用いて剥離する方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記公報に開示されているガスジェットや金属ナイフなどによる剥離手段は手軽であり、採用しやすい方法であるが、単ロール法での急冷凝固によるAu系合金箔を製造する場合には、ロール表面に固化した箔をロール面から旨く剥離することができず、良好な箔を得ることが困難であった。すなわち、通常単ロール法で用いるCuロールを始めほとんどの金属表面を有するロールでは、熔融Au合金と馴染んで密着しやすく、鑄造中に固化した箔のロール巻き付きが生じ、剥離しないまま注湯点までそれが搬送されることがあるため、注湯を完結できい場合が起こる。

【0007】本発明は、アモルファスAu系合金箔の製造におけるこのような現状の問題点を解消し、注湯の連続性を維持するために、Au系合金とロールとの馴染みに着眼してロール材質を選択することにより、単ロール急冷凝固法によって製造する凝固箔の冷却ロールからの容易剥離方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明は、高速回転する単一冷却ロール表面にAu系合金よりなる熔融金属を噴出し、急冷凝固せしめて薄膜アモルファス箔帯を製造する方法において、表面にセラミック微粒子を塗布した冷却ロールを使用することを特徴とする単ロール法における急冷凝固鑄造連続箔の剥離方法である。上記したAu系合金としては、Au-Sn, Au-Si, Au-Ge等があり、これらより何れかを選択できる。特にSn:20重量%、残部実質的にAuよりなる合金より薄膜アモルファス箔帯を形成した場合には、ロウ材として好適である。

【0009】以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】ロウ材等の薄膜としてAu系合金箔帯を単ロール急冷凝固法で連続して鑄造する場合に、使用する冷却ロールの特性として、当該合金箔をアモルファス化するに必要な熱伝導率を有すること、また、当該合金箔の連続した形状形成が可能であり、かつ面粗度が十分滑らかであるよう均一冷却が補償されること、さらに当該

(3)

3

合金箔に付着したロール材質金属が、ロウ材として無害化もしくは無害化レベル以下であることが必要であり、これに加えて当該合金と合金化したり、焼付きなどにより冷却ロールと面付着しないことが重要である。

【0011】本発明者等は、Au系合金箔帯を製造するに際し、上記条件を満足する冷却ロール材質を種々検討した。すなわちFe系ロール、Cu系ロール、Cu+Niメッキ系ロール、Cu+Agメッキ系ロールおよびAl系ロールについて製造を試みたところ、何れの材質のロールを用いても製造条件を適切に選択することにより、Au系アモルファス合金箔が得られることが確認できた。しかしながら、上記のほとんどのロールでは、ロールの回転速度に拘らず製造中に当該合金箔が冷却ロール面に巻き付きが起り、従来用いられている剥離手段によってもロール面からの離脱が困難であり、注湯を完結できなかった。Al系ロールについては、製造条件（ロール回転速度）を選択すれば他の材質に比較して巻き付きの程度は少なく容易に剥離することが可能であるが、高速回転側では同様な現象が起きることがある。

【0012】本発明者は上述したような現象は、Au系金属がロール材金属地肌と馴染みが強く密着しやすいことに着目し、これを緩和するためにロール材地肌にAu系金属が直接タッチしないように、Au系金属と馴染み易くない材質で被覆することを検討した。しかもこのような材質は、ロールへの熱伝達が損なわれないものであることが必要である。上記条件を満たす材料について種々検討した結果、ファインセラミックが良いことが分かった。すなわち本発明は単ロール急冷凝固方でAu系金属箔を製造するに際し、冷却ロールの表面にファインセラミックスを塗布することに特徴点がある。

【0013】ファインセラミックはサブミクロンレベルの粒子からなり、これを冷却ロールの表面に薄く且つ均一に塗布することにより、製造時ロール地肌（金属）とAu系溶融合金との直接の接触を遮断し、ファインセラミック自体が当該溶融合金との馴染み性が悪いため焼付き等による付着を防止する。また冷却ロール面には極く薄く塗布するため、ロールへの熱伝導も良好であり、急速冷却を阻害することがない。ファインセラミック塗布材としては市販の入手しやすい材料であればよく、例えばBNを主成分とするコロイド状液や、その他B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を使用することができる。これらの材料は溶射、スプレー、その他従来用いられている手段で塗布することができ、その塗布厚みは

4

熱伝導性等を考慮すると10μm以下にすることが好ましい。

【0014】この様に本発明では、冷却ロール表面にファインセラミックを適正膜厚に塗布することにより、従来のガスジェットなどによる剥離法を併用し、冷却ロールより、Au系金属急冷凝固箔を連続して容易に剥離することができる。

【0015】

【実施例】Sn：20%—残部Auよりなる合金を坩堝で300℃に溶融後、該溶融合金を坩堝先端のノズルより高速回転する冷却単ロール上に噴出し、幅5mmの連続急冷凝固箔を製造するための実験を行った。冷却ロールは、同一条件に表面研磨した直径300mm、幅30～50mmのFe、Cu、Cu母材にNiメッキ、およびAlよりなる各材質のロールと、これらの表面にセラミック微粒子（FC）を塗布したロールを用いて、凝固箔のガスジェットによる剥離状況を観察した。

【0016】図1に、Au—Sn合金凝固箔の単ロール注湯時のロール面巻き付き状況を、上記各ロール材質別にロール周速との関係で示した。図中、縦軸の巻込み（S）は製造初期から、（M）は製造中期以降、（E）は製造末期に巻込みが発生したことを示し、（無）は全く巻込みが発生せず完铸したものである。図から明らかのように、Feロール、Cuロール、およびCu+Niメッキロールでは、各ロールともロール周速の如何に関わらずロール面へ凝固箔の巻き付きが発生し、製造の連続操業が不可能になった。また、Alロールではロール周速が15m/sec以上になると巻き付きが発生することが分かる。これに対して、本発明のFC塗布ロールでは巻き付きが起らず、Au—Sn合金凝固箔はガスジェットにより該ロール面より容易に剥離させることができ、幅5mmのアモルファス化した均一な連続箔を得ることができた。

【0017】

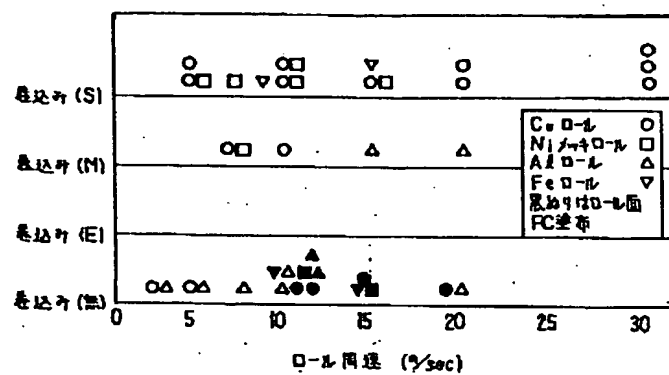
【発明の効果】以上のように本発明によれば、冷却ロール表面へのファインセラミック塗布により、Au系アモルファス合金箔を単ロール急冷凝固法により連続的に且つ歩留まりよく工業的に生産することができ、ロウ材等の薄膜材に好適な材料として提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Au—Sn合金凝固箔の単ロール注湯時のロール面巻き付き挙動をロール材質毎に示す図である。

(4)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 飯田 宏  
 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新  
 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内